

PAT-NO: JP407331020A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07331020 A
TITLE: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: December 19, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
YAMANE, KAZUYUKI
ENDO, SHUNZO
KATTO, TAKAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
KUREHA CHEM IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP06143822

APPL-DATE: June 2, 1994

INT-CL (IPC): C08L051/00, C08L029/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition, excellent in flexibility and readily producing a stretched film without substantially deteriorating high oxygen gas barrier properties and transparency essentially possessed by a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises [A] 1-50 pts. mass graft copolymer, obtained by copolymerizing a monomer or a monomer mixture containing 1-100 mass% monomer having oxirane ring and 99-0 mass% at least one vinyl monomer selected from the group consisting of vinyl aromatic compounds, methacrylic esters, acrylic esters and vinyl cyanide compounds in an amount of 50-10 pts. mass (100 pts. mass total amount) expressed in terms of a complementary amount in the presence of 50-99 pts. mass rubber-like polymer particles and having a refractive index within the range of 1.50-1.55 and [B] a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer having 20-80mol% ethylene content and ≥ 90 mol% degree of saponification in an amount of 99-50 pts. mass (100 pts. mass total amount) expressed in terms of a complementary amount.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1996-075088

DERWENT-WEEK: 199611

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic resin compsn. which has good oxygen gas barrier properties - contains graft copolymer obt'd. by polymerising monomer (mixt.), contg. oxirane-contg. monomer and vinyl monomer(s), and saponified ethylene-vinyl acetate copolymer

PATENT-ASSIGNEE: KUREHA CHEM IND CO LTD [KURE]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0143822 (June 2, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07331020 A	December 19, 1995	N/A	009	C08L 051/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07331020A	N/A	1994JP-0143822	June 2, 1994

INT-CL (IPC): C08L029/04, C08L051/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07331020A

BASIC-ABSTRACT:

A thermoplastic resin compsn. contains (A) 1-50 pts. wt. of a graft copolymer and (B) 99-50 pts. wt. of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer to give a total of 100 pts. wt. (A) is obt'd. by polymerising a monomer or a monomer mixt. which contains 1-100 wt.% of an oxirane ring-contg. monomer and 99-0 wt.% of at least one vinyl monomer selected from vinyl aromatic cpd., (meth)acrylic ester and vinyl cyanide cpd. to make a total of 100 pts. wt. in the presence of 50-90 pts. wt. of a rubbery polymer in particles and has a refractive index of 1.50-1.55 (pref. 1.52-1.54). (B) has an ethylene content of 20-80 (pref. 25-60) mol. % and a saponification degree of 90 mol% or higher (pref. 95 mol % or higher). The rubbery polymer is a conjugated diene polymer or an acrylic ester polymer. It has an ave. particle dia. of 0.3µ or smaller and is used in the form of latex which contains the particles. The monomer or monomer mixt. for (A) contains 1-50 wt. % of oxirane ring-contg. monomer and 99-50 wt.% of vinyl monomer. The oxirane ring-contg. monomer is a cpd. of formula (1), where R = H or 1-4C alkyl gp.

ADVANTAGE - The thermoplastic resin compsn. retains excellent oxygen gas barrier property, high transparency inherent to saponified ethylene-vinyl acetate copolymer, high flexibility and readily produces stretched film.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION OXYGEN GAS BARRIER PROPERTIES
CONTAIN GRAFT COPOLYMER OBTAIN POLYMERISE MONOMER MIXTURE CONTAIN
OXIRANE CONTAIN MONOMER VINYL MONOMER SAPONIFICATION ETHYLENE VINYL
ACETATE COPOLYMER

DERWENT-CLASS: A18 A60 A94

CPI-CODES: A04-F06B; A05-A04; A07-A02C; A10-E09A; A12-S06D;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; H0022 H0011 ; G0260*R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D11 D23

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331020

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/00	L K P			
29/04	L D M			

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-143822

(22)出願日 平成6年(1994)6月2日

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 山根 和行

福島県いわき市錦町原田154-1

(72)発明者 遠藤 俊蔵

福島県いわき市金山町南台61-29

(72)発明者 甲藤 卓之

福島県いわき市中岡町1丁目1の5

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有する高い酸素ガスバリアー性及び透明性を実質的に損なうことなく、柔軟性に優れ、延伸フィルムの製造が容易である熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (A) ゴム状重合体粒子50~90質量部の存在下に、オキシラン環を有する単量体1~100質量%と、ビニル芳香族化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、及びビニルシアン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のビニル単量体99~0質量%とを含む単量体または単量体混合物を相補量で50~10質量部(合計100質量部)重合して得られる屈折率が1.50~1.55の範囲内にあるグラフト共重合体1~50質量部、及び(B)エチレン含有率が20~80モル%で、ケン化度が90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を相補量で99~50質量部(合計100質量部)含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] ゴム状重合体粒子50～90質量部の存在下に、オキシラン環を有する単量体1～100質量%と、ビニル芳香族化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、及びビニルシアン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のビニル単量体99～0質量%とを含む単量体または単量体混合物を相補量で50～100質量部（合計100質量部）重合して得られる屈折率が1.50～1.55の範囲内にあるグラフト共重合体1～50質量部、及び[B] エチレン含有率が20～80モル%で、ケン化度が90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を相補量で99～50質量部（合計100質量部）含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

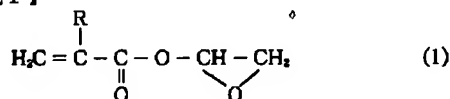
【請求項2】 前記ゴム状重合体が、共役ジエン系重合体またはアクリル酸エステル系重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記ゴム状重合体粒子が、平均粒子径0.3μm以下の粒子であって、該粒子を含むラテックスとして重合に使用される請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記単量体または単量体混合物が、オキシラン環を有する単量体1～50質量%とビニル単量体99～50質量%とを含む単量体混合物である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 前記オキシラン環を有する単量体が、下記一般式(1)

【化1】



(式中、Rは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。)で表される化合物である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記グラフト共重合体の屈折率が、1.52～1.54の範囲内である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が、エチレン含有率が25～60モル%で、ケン化度が95モル%以上のものである請求項1ないし6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を主成分とする熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有している透明性及び酸素ガスバリア性を損なうことなく、柔軟性、延伸加工性などが顕著に改善された熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、一般に、エチレンと酢酸ビニルを共重合してエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た後、該共重合体をアルカリ触媒を用いてケン化することにより製造されている。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、任意のエチレン含有率及びケン化度のポリマーが製造可能であるが、エチレン含有率が通常20～80モル%、多くの場合25～60モル%で、ケン化度が通常90モル%以上、多くの場合95モル%以上のポリマーは、剛性が高く、優れた耐溶剤性、非帯電性、耐摩耗性、耐候性などの特性のほか、熱膨張率や成形収縮率が小さく、良好な射出成形性を有していることから、エンジニアリングプラスチックとして使用されており、一方、高い酸素ガスバリア性、保香性、透明性、耐油性などの特性を利用して、食品や医薬品、工業品などの包装用途に使用されている。

【0003】後者の包装用途は、より重要な用途分野であるが、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、弾性率が高いため、延伸フィルムを製造することが困難であるという欠点を有している。即ち、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、溶融押出により得られたフィルムを延伸する場合、樹脂の引張強度が高くかつ引張伸びが小さいため、延伸が困難であり、最悪の場合フィルムが破断してしまう。このような欠点を改良するため、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に弾性率の低いポリマーをブレンドする方法が提案されているが、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有する酸素ガスバリア性が損なわれたり、あるいはフィルムの透明性が損なわれたりするなどの問題がある。

【0004】特開昭50-23443号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に、メタクリル酸エステル-共役ジオレフィン-ビニル芳香族炭化水素グラフト共重合体と少量の水をブレンドし、180～270℃にて溶融成形することにより、剛性、硬度、耐摩耗性、帯電防止性などの特性ならびにブレンド物の透明性を損なうことなく、落球衝撃性を改善した成形物を製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酸素ガスバリア性が損なわれるのみならず、剛性が依然として高いため、前記ブレンド物を用いて延伸フィルムを製造することは困難である。

【0005】特開平2-185551号公報には、加水分解されたエチレン-酢酸ビニル共重合体に、平均粒径0.6～1μmの弾性体粒状グラフト幹にステレン、(メタ)アクリル酸アルキル、アクリロニトリル、酢酸ビニルからなる群からのビニル単量体がグラフト重合した粒状の部分架橋グラフト重合体をブレンドすることにより、可撓性の熱可塑性モールディングコンパウンドを作成する方法が提案されている。この方法によれば、軟

質の弾性重合体混合物を得ることができ、コーティング材料や皮革様外觀のライニングシートの製造に特に適当であるとされているが、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有する高い酸素ガスバリアー性を維持することができないため、包装用材料としては好適なものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有する高い酸素ガスバリアー性及び透明性を実質的に損なうことなく、柔軟性に優れ、延伸フィルムの製造が容易である熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、ゴム状重合体粒子の存在下に、オキシラン環を有する単量体を含むビニル単量体をグラフト形成用単量体として重合（以下「グラフト重合」と略記）させて得られた特定範囲の屈折率を有するグラフト共重合体をエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物にブレンドすることにより、該エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有する高い酸素ガスバリアー性及び透明性を実質的に損なうことなく、引張強度及びヤング率を下げ、かつ、引張伸度を高めた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、〔A〕ゴム状重合体粒子50～90質量部の存在下に、オキシラン環を有する単量体1～100質量%と、ビニル芳香族化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、及びビニルシアン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種のビニル単量体99～0質量%とを含む単量体または単量体混合物を相補量で50～10質量部（合計100質量部）重合して得られる屈折率が1.50～1.55の範囲内にあるグラフト共重合体1～50質量部、及び〔B〕エチレン含有率が20～80モル%で、ケン化度が90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を相補量で99～50質量部（合計100質量部）含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。以下、本発明について詳述する。

【0008】グラフト共重合体

本発明で使用するグラフト共重合体は、ゴム状重合体粒子の存在下に、オキシラン環を有する単量体を単独で、あるいはオキシラン環を有する単量体とビニル芳香族化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、及びビニルシアン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種のビニル単量体との単量体混合物をグラフト形成用単量体として重合して得られるものである。

【0009】ゴム状重合体は、ガラス転移温度（T_g）が、通常、20℃以下、好ましくは10℃以下の重合体

であり、共役ジエン系重合体やアクリル酸エステル系重合体が代表的なものである。ゴム状重合体は、粒子として重合反応系に供給される。したがって、重合反応終了後、グラフト共重合体は、ゴム状重合体からなる芯層とグラフト形成用単量体を重合して得られる重合体から形成された表層（以下「グラフト形成層」と略記）を有する粒子状のものとして得られる。

【0010】ゴム状重合体粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂組成物の透明性を高める観点から、0.3μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.01～0.3μm、最も好ましくは0.05～0.2μmである。このような微小な平均粒子径を有するゴム状重合体粒子は、通常、乳化重合法により製造され、かつ、ゴムラテックスとしてグラフト重合に使用される。

【0011】共役ジエン系重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、（メタ）アクリル酸エステル-ブタジエン共重合ゴムなどの共役ジエン系単量体の単独重合体、あるいは共役ジエン系単量体を主成分とする共重合ゴムを挙げることができる。

【0012】共役ジエン系重合体のラテックスは、通常、共役ジエン系単量体50～100質量%、共役ジエン系単量体と共重合し得る一種以上のビニル系単量体50～0質量%、及び連鎖移動剤0～5質量%を水性媒体中で乳化重合することにより得ることができ、その場合、ラテックスの平均粒子径が0.3μm以下となるように調整することが好ましい。

【0013】共役ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレンなどを挙げることができる。ビニル系単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどを挙げることができる。ジビニルベンゼンなどの多官能モノマーを存在させてもよい。（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどが挙げられる。連鎖移動剤としては、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン等が挙げられる。

【0014】アクリル酸エステル系重合体としては、アクリル酸エチルやアクリル酸ブチルなどのアクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリルゴムを挙げることができる。アクリル酸エステル系重合体のラテックスは、通常、アルキル基の炭素数1～15のアクリル酸アルキルエステル50～99.9質量%、他のエチレン性不飽和単量体0～50質量%、多エチレン性不飽和単量体0～5質量%、及びグラフト結合性単量体0～5質量%からなる単量体を水性媒体中で乳化重合することにより得ることができ、その場合、ラテックスの平均粒子径が0.3μm以下となるように調整することが好まし

い。

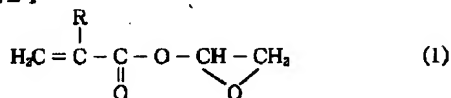
【0015】アクリル酸エステルとしては、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチルなどのアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。他のエチレン性不飽和単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化ビニル、ビニルエーテルなどが挙げられる。多エチレン性不飽和単量体は、ゴム状重合体中に架橋を起こすことができる略等しい反応性の2個以上の二重結合を有する単量体と定義され、例えば、ジアクリル酸1, 3-ブチレン、ジメタクリル酸1, 3-ブチレン、ジビニルベンゼンなどが例示される。

【0016】グラフト結合性単量体は、高反応性二重結合と低反応性二重結合を有する単量体である。高反応性二重結合は、アクリル酸エステル系重合体の重合時に反応するが、低反応性二重結合は、ほぼ未反応のままに残存する性質がある。グラフト重合時に、残存した未反応の低反応性二重結合は、グラフト形成用単量体と反応する。このような単量体としては、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、マレイン酸ジアリルなどが挙げられる。

【0017】本発明では、グラフト形成層を形成するためのグラフト形成用単量体として、オキシラン環を有する単量体を必須成分として使用する点に重要な特徴を有する。オキシラン環を有する単量体としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、ブタジェンモノエポキシド、アリルグリシジリエーテル、4, 5-エポキシベンチルメタクリレート、4, 5-エポキシベンチルアクリレート、10, 11-エポキシウンデシルメタクリレート、その他のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を挙げることができる。好ましいオキシラン環を有する単量体は、下記一般式(1)

【0018】

【化2】



(式中、Rは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基である。)で表される化合物である。これらの中でも、特に、メタクリル酸グリシジル及びアクリル酸グリシジルが好ましい。

【0019】グラフト形成用単量体としては、オキシラン環を有する単量体と共に、ビニル芳香族化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、及びビニルシアン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のビニル単量体を使用することができる。

【0020】ビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -ブチルスチレン、クロロスチレンなどが挙げられる。メタクリル酸

エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。ビニルシアン化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。ビニル単量体としては、透明性及び非着色性の観点から、ビニル芳香族化合物、メタクリル酸エステル、及びアクリル酸エステルが好ましい。

【0021】グラフト重合に使用するグラフト形成用単量体全量中のオキシラン環を有する単量体とビニル単量体の使用割合は、1~100質量%と99~0質量%、好ましくは1~50質量%と99~50質量%、より好ましくは1~45質量%と99~55質量%である。オキシラン環を有する単量体の使用割合が1質量%未満では、グラフト共重合体のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物への分散性が不良となり好ましくない。

【0022】また、グラフト共重合体を得るためのゴム状重合体粒子とグラフト形成用単量体との使用割合は、相補量で、50~90質量部と50~10質量部、好ましくは60~80質量部と40~20質量部である(合計100質量部)。ゴム状重合体粒子の割合が50質量部未満では、熱可塑性樹脂組成物の低弾性化が不十分となる。グラフト形成用単量体の割合が10質量部未満では、グラフト共重合体のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物への分散性が不良となる。

【0023】本発明では、グラフト共重合体の屈折率が1.50~1.55の範囲内になるように、ゴム状重合体の種類、グラフト形成用単量体の種類と組成などを調整する。グラフト共重合体の屈折率は、好ましくは1.52~1.54である。このようにグラフト共重合体の屈折率を特定の範囲内になるように調整することにより、該グラフト共重合体をエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とブレンドした場合に、透明性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。屈折率が1.50未満、あるいは1.55を超える場合は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の持つ透明性を損なう。

【0024】グラフト共重合体の製造方法としては、乳化重合法が好ましい。したがって、グラフト共重合体を製造する好ましい方法は、先ず、乳化重合法によりゴム状重合体粒子を含有するラテックス(ゴムラテックス)を製造し、該ゴムラテックスの存在下に、グラフト形成用単量体を乳化重合によりグラフト重合を行なう方法である。

【0025】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物本発明で使用するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、エチレン含有量が20~80モル%で、ケン化度が90モル%以上のものである。好ましくは、エチレン

含有量が25～60モル%で、ケン化度が95モル%以上である。エチレン含有量が20モル%未満であると、溶融加工性が低下する。エチレン含有量が80モル%を超えると、酸素ガスバリアー性が著しく低下する。ケン化度が90モル%未満の場合、酸素ガスバリアー性が低下する。

【0026】熱可塑性樹脂組成物

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記グラフト共重合体(A)とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)とをブレンドすることにより得られる。グラフト共重合体とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の混合割合は、相補量で、1～50質量部と99～50質量部、好ましくは1～40質量部と99～60質量部、より好ましくは2～35質量部と98～65質量部である(合計100質量部)。グラフト共重合体が1質量部未満では柔軟性の改良が小であり、本発明の目的が達成されない。グラフト共重合体が50質量部を超えると酸素ガスバリアー性が低下し、好ましくない。グラフト共重合体とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物との混合は、公知の方法を採用できる。例えば、粉末またはペレットをロール、プラストミル、押出機等で混練する方法がある。

【0027】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の部及び%は、特に断りのない限り質量基準である。

【0028】<物性の測定方法>

(1) 屈折率の測定

アタゴ社製 精密アッペ屈折計3形を用い、ナトリウムのD線で23℃で測定した。

(原料の組成)

水	300
ブタジェン	80
スチレン	20
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1
ピロリン酸四ナトリウム塩	0.15
硫酸第一鉄・七水塩	0.005
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.015
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.125
ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド	0.225

得られた共役ジェン系重合体ラテックスの平均粒子径は、0.075 μ mであり、重合転化率は99%であった。

【0032】②グラフト共重合体の製造

上記①で製造した共役ジェン系重合体を用いて、以下の※

(原料の組成)

前記①で得られたラテックス

70)

* (2) 機械的性質 (S-S測定)

東洋ボールドウィン社製 テンシロンRTM-100を用いて測定した。

・測定温度	: 23℃、90℃
・測定湿度	: 50%RH (相対湿度)
・加熱方式	: 熱板加熱
・加熱時間	: 10sec
・クロスヘッド速度	: 500mm/min
・初期試料長	: 52mm
・試料幅	: 6mm

【0029】(3) 機械的性質 (引張弾性率測定)

東洋ボールドウィン社製 テンシロンRTM-100を用いて測定した。

・ヤング率 (2.5% Secant Modulus)

・測定温度	: 23℃
・測定湿度	: 50%RH
・クロスヘッド速度	: 10mm/min
・初期試料長	: 100mm
・試料幅	: 20mm

【0030】(4) 酸素ガス透過度: モダンコントロール (Modern Control) 社製の酸素透過度測定装置OXTRAN-100を用いて、30℃、80%RHの条件で測定した。

(5) 透明性 (内部ヘイズ測定)

日本電色工業製 色差-曇価-グロス計 $\Sigma 80$ を用いて、試料表面にシリコンオイルを塗布し測定した。

【0031】[合成例1] グラフト共重合体A1の合成

①共役ジェン系重合体の製造
攪拌機付きオートクレーブ内を十分に窒素ガスで置換した後、下記組成の原料を仕込み、60℃で10時間攪拌しながら反応させた。

30

*

(部)

水	300
ブタジェン	80
スチレン	20
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1
ピロリン酸四ナトリウム塩	0.15
硫酸第一鉄・七水塩	0.005
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.015
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.125
ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド	0.225

※方法によりグラフト重合を行った。窒素置換を行いながら、ガラス容器内に下記の原料を仕込み、60℃で2時間攪拌しながら反応させた。重合転化率は、99%であった。

(部)

: 284 (固形分量として

9

10

水	: 45
メタクリル酸メチル	: 27
メタクリル酸グリシジル	: 3.0
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	: 0.1
トープチルハイドロパーオキシド	: 0.05

得られたラテックスに塩の水溶液を加えて凝固を行い、次いで、脱水、洗浄、乾燥することにより、白色粉末状の樹脂（「グラフト共重合体A1」という）を得た。グラフト共重合体A1の屈折率は、1.53であった。

【0033】[合成例2]グラフト共重合体B1の合成*10

*合成例1で製造した共役ジェン系重合体を用い、以下の方法によりグラフト重合を行った。窒素置換を行いながら、ガラス容器内に下記の原料を仕込み、60℃で2時間攪拌しながら反応させた。重合転化率は、99%であった。

(原料の組成)

(部)

前記①で得られたラテックス : 284 (固形分量として 70)

水	: 45
メタクリル酸メチル	: 27
メタクリル酸	: 3.0
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	: 0.1
トープチルハイドロパーオキシド	: 0.05

得られたラテックスに塩の水溶液を加え凝固を行い、次いで、脱水、洗浄、乾燥することにより白色粉末状の樹脂（グラフト共重合体B1という）を得た。グラフト共重合体B1の屈折率は、1.53であった。

【0034】[合成例3]グラフト共重合体B2の合成
合成例1と同様の方法により製造した共役ジェン系重合*

※体（ラテックスの平均粒子径0.085μm）を用い、以下の方法によりグラフト重合を行なった。窒素置換を行いながら、ガラス容器内に下記の原料を仕込み、60℃で2時間攪拌しながら反応させた。重合転化率は、99%であった。

(原料の組成)

(部)

共役ジェン系重合体ラテックス : 284 (固形分量として 70)

水	: 45
メタクリル酸メチル	: 24
アクリル酸ブチル	: 6.0
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	: 0.1
トープチルハイドロパーオキシド	: 0.05

得られたラテックスに塩の水溶液を加え凝固を行い、次いで、脱水、洗浄、乾燥することにより白色粉末状の樹脂（グラフト共重合体B2という）を得た。グラフト共重合体B2の屈折率は、1.53であった。

【0035】[合成例4]グラフト共重合体A2の合成★

★合成例3で製造した共役ジェン系重合体（ラテックスの平均粒子径0.085μm）を用い、以下の方法によりグラフト重合を行った。窒素置換を行いながら、ガラス容器内に下記の原料を仕込み、60℃で2時間攪拌しながら反応させた。重合転化率は、99%であった。

(原料の組成)

(部)

共役ジェン系重合体ラテックス : 284 (固形分量として 70)

水	: 45
メタクリル酸メチル	: 29.7
メタクリル酸グリシジル	: 0.3
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	: 0.1
トープチルハイドロパーオキシド	: 0.05

得られたラテックスに塩の水溶液を加え凝固を行い、次いで、脱水、洗浄、乾燥することにより白色粉末状の樹脂（グラフト共重合体A2という）を得た。グラフト共重合体A2の屈折率は、1.53であった。

【0036】[合成例5]グラフト共重合体A3の合成☆50

☆合成例3で製造した共役ジェン系重合体（ラテックスの平均粒子径0.085μm）を用い、以下の方法によりグラフト重合を行った。窒素置換を行いながら、ガラス容器内に下記の原料を仕込み、60℃で2時間攪拌しながら反応させた。重合転化率は、97%であった。

11	12
(原料の組成)	(部)
共役ジェン系重合体ラテックス	: 284 (固形分量として
70)	
水	: 45
メタクリル酸メチル	: 18
メタクリル酸グリシジル	: 12
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	: 0.1
ヒープチルハイドロパーオキシド	: 0.05

得られたラテックスに塩の水溶液を加え凝固を行い、次いで、脱水、洗浄、乾燥することにより白色粉末状の樹脂（グラフト共重合体A3という）を得た。グラフト共重合体A3の屈折率は、1.53であった。

【0037】【実施例1】上記合成例1で得られたグラフト共重合体A1を、市販のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物である（株）クラレ製のEVAL-F（エチレン含量32モル%、ケン化度98モル%、屈折率1.53）（以後、E1と呼ぶ）と、質量比で10:90の割合でブレンドした後、小型の2軸押出機（10mmφ、異方向内回り、75rpm）により230℃で熔融押出してペレットを得た。このペレットを、小型圧縮成形機を用いて加熱温度260℃、加熱時間5分間の条件でプレス成形し、シートを作成した（厚さ20μm）。得られたシートの外観からグラフト共重合体A1のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1への分散性を評価した。その結果、シートに曇りは観察されず、グラフト共重合体A1は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1中に良好に分散していた。このシートの屈折率は、1.53であった。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表1に示す。

【0038】【比較例1】グラフト共重合体A1に代えて、合成例2で得られたグラフト共重合体B1を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、グラフト共重合体B1とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1との質量比10:90のブレンド物のペレットを得、同様にプレスシートを作成した。得られたシートには、ブツブツが観察され、グラフト共重合体B1の分散性は不良であった。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表1に示す。

【0039】【比較例2】グラフト共重合体A1に代えて、合成例3で得られたグラフト共重合体B2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、グラフト共重合体*

* B2とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1との質量比10:90のブレンド物のペレットを得、同様にプレスシートを作成した。得られたシートには、ブツブツが観察され、グラフト共重合体B2の分散性は不良であった。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表1に示す。

【0040】【実施例2】グラフト共重合体A1に代えて、合成例4で得られたグラフト共重合体A2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、グラフト共重合体A2とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1との質量比10:90のブレンド物のペレットを得、同様にプレスシートを作成した。シートに曇りは観察されず、グラフト共重合体A2は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1中に良好に分散していた。このシートの屈折率は、1.53であった。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表1に示す。

【0041】【実施例3】グラフト共重合体A1に代えて、合成例5で得られたグラフト共重合体A3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、グラフト共重合体A3とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1との質量比10:90のブレンド物のペレットを得、同様にプレスシートを作成した。シートに曇りは観察されず、グラフト共重合体A3は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1中に良好に分散していた。このシートの屈折率は、1.53であった。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表1に示す。

【0042】【参考例1】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1のみを用いたこと以外は実施例1と同様にしてプレスシートを作成し、同様に評価した。結果を表1に示す。

【0043】
【表1】

13

14

		参考例 1	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3
組 成		E1	E1+A1	E1+B1	E1+B2	E1+A2	E1+A3
機械的性質							
引張強さ (MPa)	23℃, 50%RH	90	65	66	65	65	65
	90℃, 50%RH	8	5	5	5	5	4
引張破壊強さ (MPa)	23℃, 50%RH	18	9	9	9	9	9
	90℃, 50%RH	8	5	5	5	5	6
引張破壊伸び (%)	23℃, 50%RH	8	12	7	6	10	12
	90℃, 50%RH	66	74	50	48	69	76
引張弾性率 (MPa)	23℃, 50%RH	2076	1584	1640	1630	1580	1572
酸素ガス透過度 (ml (SPT)/m ² ·day· atm {Pa})	厚さ 20 μm 30℃, 80%RH	12	14	19	20	14	14
透明性 ヘイズ (%)		1.3	1.3	6.5	6.7	1.3	1.3

【0044】【実施例4】合成例1で得られたグラフト共重合体A1とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1の混合割合を質量比で3:97と代えた以外は、実施例1と同様の方法でプレスシートを作成した。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表2に示す。

【0045】【実施例5】合成例1で得られたグラフト共重合体A1とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1の混合割合を質量比で30:70と代えた以外は、実施例1と同様の方法でプレスシートを作成した。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性*

*を測定した。結果を表2に示す。

【0046】【比較例3】合成例1で得られたグラフト共重合体A1とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物E1の混合割合を質量比で60:40と代えた以外は、実施例1と同様の方法でプレスシートを作成した。このシートを用い、機械的性質、酸素ガス透過度及び透明性を測定した。結果を表2に示す。酸素ガス透過度が悪化した。

【0047】

【表2】

		参考例 1	実施例 1	実施例 4	実施例 5	比較例 3
質量比 A1:E1		0:100	10:90	3:97	30:70	60:40
機械的性質						
引張強さ (MPa)	23℃, 50%RH	90	65	88	61	40
	90℃, 50%RH	8	5	8	5	4
引張破壊強さ (MPa)	23℃, 50%RH	18	9	14	8	8
	90℃, 50%RH	8	5	7	4	3
引張破壊伸び (%)	23℃, 50%RH	8	12	9	12	11
	90℃, 50%RH	66	74	70	77	75
引張弾性率 (MPa)	23℃, 50%RH	2076	1584	2056	1310	1017
酸素ガス透過度 (ml (SPT)/m ² ·day· atm {Pa})	厚さ 20 μm 30℃, 80%RH	12	14	13	25	55
透明性 ヘイズ (%)		1.3	1.3	1.3	1.5	2.5

【0048】表1及び表2の結果から明らかなように、※1、2、3、4及び5)は、エチレン-酢酸ビニル共重合体A1、A2及びA3とエチレン-酢酸共重合体ケン化物が本来有している透明性、酸素ガスバリア性を実質的に損なうことなく、弾性率が適度に低下

し、伸度が改良されていることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が本来有している透明性と酸素ガスバリアー性を維持した上で、柔軟性に優れた熱可塑性樹脂

組成物を提供することができる。本発明の樹脂組成物は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物単体を用いた場合と比較して、延伸フィルムの作成などにおける成形加工性に優れている。